

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/089554 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/90 //**
(A01N 43/90, 47:04)

Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). **SCHÖFL, Ulrich** [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782 Brühl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002686

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2005 (14.03.2005)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004012749.2 15. März 2004 (15.03.2004) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **TORMO I BLASCO, Jordi** [ES/DE]; Carl-Benz-Str.10-3, 69514 Laudendach (DE). **GROTE, Thomas** [DE/DE]; Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). **SCHERER, Maria** [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str.30, 76829 Godramstein (DE). **STIERL, Reinhard** [DE/DE]; Jahnstr.8, 67251 Freinsheim (DE). **STRATHMANN, Siegfried** [DE/DE];

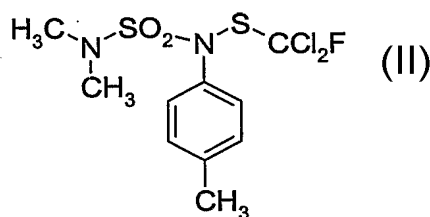
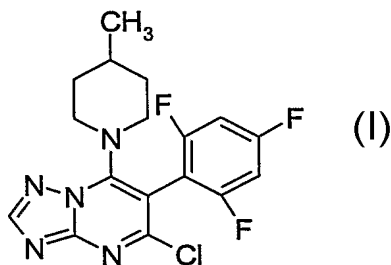
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON TRIAZOLOPYRIMIDINE DERIVATIVES

(54) **Bezeichnung:** FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATES



(57) **Abstract:** The invention relates to fungicidal mixtures containing in the form of active components: 1) a triazolopyrimidine derivative of formula (I) and 2) a tolylfluoride of formula (II) in a synergistically active quantity, to a method for controlling harmful fungi by means of the mixture of the compounds (I) and (II), to the use of the compounds (I) and (II) for producing inventive mixtures and agents containing said mixtures.

(57) **Zusammenfassung:** Zusammenfassung Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten 1) das Triazolopyrimidin-derivat der Formel (I), und 2) Tolyfluorid der Formel (II), in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung (I) mit der Verbindung (II) und die Verwendung der Verbindung (I) mit der Verbindung (II) zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

WO 2005/089554 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

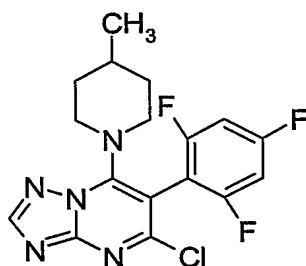
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS EINES TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATES

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

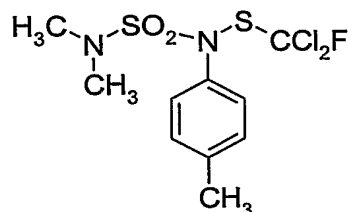
- 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,



I

10 und

- 2) Tolyfluamid der Formel II,



II

in einer synergistisch wirksamen Menge.

15

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

20

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

25

Die Verbindung II, N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamid, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (DE-AS 11 93 498; common name: Tolyfluamid).

30

Mischungen von Triazolopyrimidinen mit anderen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 und US 6 268 371 allgemein bekannt.

Die aus EP-A 988 790 bekannten synergistischen Mischungen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, wie z. B. Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben. Die aus US
5 6 268 371 bekannten Mischungen werden als fungizid wirksam, besonders gegen Reispilzpathogene, beschrieben. Die fungizide Wirkung der bekannten Mischungen gegen Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* lässt jedoch zu wünschen übrig.

Das biologische Verhalten von *Oomyceten* weicht deutlich von dem der *Ascomyceten*,
10 *Deuteromyceten*, und *Basidiomyceten* ab, denn *Oomyceten* sind biologisch eher mit Algen als mit Pilzen verwandt. Daher sind Erkenntnisse zur fungiziden Aktivität von Wirkstoffen gegen „echte Pilze“, wie *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, und *Basidiomyceten* nur sehr eingeschränkt auf *Oomyceten* übertragbar.

15 *Oomyceten* verursachen wirtschaftlich bedeutsame Schäden an verschiedenen Kulturpflanzen. In vielen Regionen stellen Infektionen durch *Phytophthora infestans* im Kartoffel- und Tomatenanbau die bedeutendsten Pflanzenkrankheiten dar. Im Weinbau werden erhebliche Schäden durch Rebenperonospora verursacht.

20 Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirkstoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr
25 möglich.

Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen bevorzugt Mischungen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungs-
30 mechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen bei möglichst geringen Aufwandsmengen, insbesondere von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten*, lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an
35 ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung
40 der Verbindung I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen I und

der Verbindung II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen (synergistische Mischungen).

5 Die Mischungen der Verbindung I und der Verbindung II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

10

Sie sind besonders geeignet für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Bananen, Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Kartoffeln, Mais, Obstpflanzen, Roggen, Soja, Tomaten, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und insbesondere 15 Reis, sowie einer Vielzahl von Samen.

15

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, 20 *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* an Äpfeln, *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Mycosphaerella*-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, *Pseudocercospora* 25 *herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

25

30 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* an verschiedenen Kulturpflanzen wie Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), insbesondere der Kraut- und Knollenfäule an Tomaten und Kartoffeln, die durch *Phytophthora infestans* verursacht wird, sowie des falschen Rebenmehltaus (Rebenperonospora), verursacht durch *Plasmopara viticola*.

35

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

- 5 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinttiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 10 Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus den folgenden Gruppen in Frage:
- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
 - Aminderivate wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine,
 - 15 Iminoctadine, Tridemorph,
 - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
 - Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol,
 - 20 Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
 - Dicarboximide wie Myclozolin,
 - 25 • Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Mancozeb, Metam, Propineb, Polycarbamat, Ziram, Zineb,
 - Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxy-carboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Penthiopyrad,
 - 30 Probenazol, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
 - Nitrophenyl-derivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
 - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - Schwefel oder Kupferfungizide,
 - 35 • Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Phosphorige Säure, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Methylisothiocyanat, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
 - 40

- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

5

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt.

10 Mischungen enthaltend die Verbindungen I und II und eine Komponente III sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend die Verbindungen I und II als aktive Komponenten.

15 Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

20 Die Verbindung I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:20, insbesondere 5:1 bis 1:20 angewandt.

Die Komponenten III und ggf. IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.

25 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 1200 g/ha.

30 Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 2500 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1500 g/ha, insbesondere 40 bis 1000 g/ha.

35 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

40 Das Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen erfolgt durch die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und der Verbindung II oder der Mischungen aus der Verbindung I und der Verbindung II durch Besprühen oder Bestäuben der Sa-

men, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Bevorzugt erfolgt die Applikation durch Besprühen der Blätter.

- 5 Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

10

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

15

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,

20

- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylenfettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

25

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

35

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ur-

40

sprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

5

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

10

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

15

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

20

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

25

A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

30

B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

35

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

H) Stäube (DP)

5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern,

Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Sitzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Riesling" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet:

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 5 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- 10 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(88 % Befall)
2	I	63 16	66 55
3	II (Tolyfluanid)	63 16	21 0

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
4	I + II 63 + 16 ppm 4:1	94	66
5	I + II 16 + 63 ppm 1:4	83	64

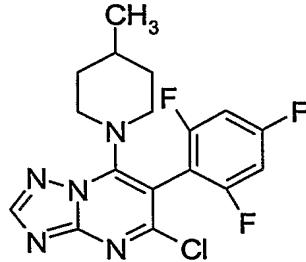
15 *) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich besser wirksam sind, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend

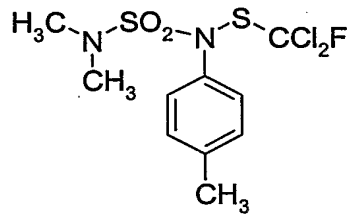
5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,



I

und

2) Tolyfluorid der Formel II,



II

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.

3. Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer synergistisch wirksamen Menge der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 behandelt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 5 g/ha bis 1000 g/ha aufwendet.
- 5 7. Verfahren gemäß Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* bekämpft werden.
8. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.
- 10 9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 300 g/100 kg.
- 15 10. Verwendung der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP2005/002686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N43/90
//(A01N43/90,47:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0007! paragraph '0010! - paragraph '0011! paragraph '0015! - paragraph '0017!; examples 22,25 claims 1,2,4,5	1-10
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application page 1 - page 2, line 16 page 4, line 1 - line 10 page 7, line 8 - line 25 page 17, line 6 - page 18, line 19; example 2 page 23 - page 26 ----- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2005

Date of mailing of the international search report

27/06/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Muellners, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: al Application No
PCT/EP2005/002686

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. STENZEL ET AL.: "SZX 722: A novel systemic oomycete fungicide" BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE -PESTS AND DISEASES, vol. 2, 1998, pages 367-374, XP008046634 ISSN: 0955-1506 page 367 page 370, paragraph 1 - paragraph 2; tables -----	1-10
A	US 5 593 996 A (PEES ET AL) 14 January 1997 (1997-01-14) column 1, line 7 - line 65 -----	1-10
A	LATIJNHOUWERS MAITA ET AL: "Oomycetes and fungi: Similar weaponry to attack plants." TRENDS IN MICROBIOLOGY, vol. 11, no. 10, October 2003 (2003-10), pages 462-469, XP002316336 ISSN: 0966-842X the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte il Application No
PCT/EP2005/002686

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0988790	A	29-03-2000	AT 240648 T	15-06-2003
			DE 69908052 D1	26-06-2003
			DE 69908052 T2	27-11-2003
			DK 988790 T3	22-09-2003
			EP 0988790 A1	29-03-2000
			ES 2203021 T3	01-04-2004
			PT 988790 T	31-10-2003
			SI 988790 T1	31-10-2003
WO 9846607	A	22-10-1998	AT 202779 T	15-07-2001
			AU 6576898 A	11-11-1998
			DE 69801048 D1	09-08-2001
			DE 69801048 T2	14-03-2002
			DK 975634 T3	24-09-2001
			EP 0975634 A1	02-02-2000
			ES 2160408 T3	01-11-2001
			GR 3036714 T3	31-12-2001
			PT 975634 T	28-12-2001
			WO 9846607 A1	22-10-1998
			ZA 9803055 A	11-10-1999
US 5593996	A	14-01-1997	AT 159256 T	15-11-1997
			AT 192154 T	15-05-2000
			AU 667204 B2	14-03-1996
			AU 3043592 A	01-07-1993
			BR 9205172 A	06-07-1993
			CA 2086404 A1	01-07-1993
			CN 1075144 A ,C	11-08-1993
			CN 1141119 A ,C	29-01-1997
			DE 69222746 D1	20-11-1997
			DE 69222746 T2	12-02-1998
			DE 69230977 D1	31-05-2000
			DE 69230977 T2	09-11-2000
			DK 550113 T3	09-02-1998
			DK 782997 T3	07-08-2000
			EP 0550113 A2	07-07-1993
			EP 0782997 A2	09-07-1997
			ES 2108727 T3	01-01-1998
			ES 2147411 T3	01-09-2000
			GR 3025920 T3	30-04-1998
			GR 3033916 T3	30-11-2000
			HK 1010105 A1	23-06-2000
			HU 63305 A2	30-08-1993
			IL 104244 A	13-07-1997
			JP 3347170 B2	20-11-2002
			JP 5271234 A	19-10-1993
			NZ 245581 A	26-07-1995
			PL 297160 A1	06-09-1993
			PL 171579 B1	30-05-1997
			PT 782997 T	29-09-2000
			RU 2089552 C1	10-09-1997
			SG 47563 A1	17-04-1998
			ZA 9210043 A	28-07-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int: iles Aktenzeichen
PCT/EP2005/002686

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/90
//(A01N43/90, 47:04)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0001! - Absatz '0007! Absatz '0010! - Absatz '0011! Absatz '0015! - Absatz '0017!; Beispiele 22,25 Ansprüche 1,2,4,5 -----	1-10
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 - Seite 2, Zeile 16 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 10 Seite 7, Zeile 8 - Zeile 25 Seite 17, Zeile 6 - Seite 18, Zeile 19; Beispiel 2 Seite 23 - Seite 26 ----- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Muellners, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte iles Aktenzeichen
PCT/EP2005/002686

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	K. STENZEL ET AL.: "SZX 722: A novel systemic oomycete fungicide" BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE -PESTS AND DISEASES, Bd. 2, 1998, Seiten 367-374, XP008046634 ISSN: 0955-1506 Seite 367 Seite 370, Absatz 1 - Absatz 2; Tabellen -----	1-10
A	US 5 593 996 A (PEES ET AL) 14. Januar 1997 (1997-01-14) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 65 -----	1-10
A	LATIJNHOUWERS MAITA ET AL: "Oomycetes and fungi: Similar weaponry to attack plants." TRENDS IN MICROBIOLOGY, Bd. 11, Nr. 10, Oktober 2003 (2003-10), Seiten 462-469, XP002316336 ISSN: 0966-842X das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte

is Aktenzeichen

PCT/EP2005/002686

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0988790	A	29-03-2000	AT	240648 T	15-06-2003
			DE	69908052 D1	26-06-2003
			DE	69908052 T2	27-11-2003
			DK	988790 T3	22-09-2003
			EP	0988790 A1	29-03-2000
			ES	2203021 T3	01-04-2004
			PT	988790 T	31-10-2003
			SI	988790 T1	31-10-2003
WO 9846607	A	22-10-1998	AT	202779 T	15-07-2001
			AU	6576898 A	11-11-1998
			DE	69801048 D1	09-08-2001
			DE	69801048 T2	14-03-2002
			DK	975634 T3	24-09-2001
			EP	0975634 A1	02-02-2000
			ES	2160408 T3	01-11-2001
			GR	3036714 T3	31-12-2001
			PT	975634 T	28-12-2001
			WO	9846607 A1	22-10-1998
			ZA	9803055 A	11-10-1999
US 5593996	A	14-01-1997	AT	159256 T	15-11-1997
			AT	192154 T	15-05-2000
			AU	667204 B2	14-03-1996
			AU	3043592 A	01-07-1993
			BR	9205172 A	06-07-1993
			CA	2086404 A1	01-07-1993
			CN	1075144 A ,C	11-08-1993
			CN	1141119 A ,C	29-01-1997
			DE	69222746 D1	20-11-1997
			DE	69222746 T2	12-02-1998
			DE	69230977 D1	31-05-2000
			DE	69230977 T2	09-11-2000
			DK	550113 T3	09-02-1998
			DK	782997 T3	07-08-2000
			EP	0550113 A2	07-07-1993
			EP	0782997 A2	09-07-1997
			ES	2108727 T3	01-01-1998
			ES	2147411 T3	01-09-2000
			GR	3025920 T3	30-04-1998
			GR	3033916 T3	30-11-2000
			HK	1010105 A1	23-06-2000
			HU	63305 A2	30-08-1993
			IL	104244 A	13-07-1997
			JP	3347170 B2	20-11-2002
			JP	5271234 A	19-10-1993
			NZ	245581 A	26-07-1995
			PL	297160 A1	06-09-1993
			PL	171579 B1	30-05-1997
			PT	782997 T	29-09-2000
			RU	2089552 C1	10-09-1997
			SG	47563 A1	17-04-1998
			ZA	9210043 A	28-07-1993